

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/40745 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 28/00**,
24/04, 4/10, 4/08, 4/12, B32B 18/00, 15/20, 15/04, B64G
1/54

Robert [DE/DE]; Englerthstrasse 10, 52134 Herzogenrath
(DE). **STÖVER, Detlev** [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382
Niederzier (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04228

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM
JÜLICH GMBH**; Personal und Recht-Patente (PR-PT),
52425 Jülich (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. November 2001 (08.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 56 617.0 15. November 2000 (15.11.2000) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIETRICH, Markus**
[DE/DE]; Martinusstrasse 3, 52428 Jülich (DE). **VASSEN,**

(54) Title: MATERIAL FOR THERMALLY LOADED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: WERKSTOFF FÜR TEMPERATURBELASTETE SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a material, in particular for a thermal insulation layer, with increased thermal stability, a low heat conductivity and a large thermal coefficient of expansion. According to the invention, said material comprises lanthanides, in particular the elements La, Ce, Nd, Yb, Lu, Er or Tm, which preferably occur as a mixture in a Perovskite structure. Said thermal insulation layer is particularly suitable for replacing thermal insulation layers comprising yttrium stabilised zirconium oxides (YSZ) as the thermal stability thereof is given as well over 1200 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Werkstoff, insbesondere für eine Wärmedämmschicht, mit erhöhter thermischer Stabilität, einer geringen Wärmeleitfähigkeit und einem großen thermischen Ausdehnungskoeffizient. Der erfindungsgemäße Werkstoff umfaßt Lanthanide, insbesondere die Elemente La, Ce, Nd, Yb, Lu, Er oder Tm, die vorteilhaft als Mischung in einer Perowskit-Struktur vorliegen. Diese Wärmedämmschicht ist damit insbesondere geeignet, Wärmedämmschichten aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) zu ersetzen, da ihre thermische Stabilität noch bis weit über 1200 °C gegeben ist.



WO 02/40745 A1

B e s c h r e i b u n g

Werkstoff für temperaturbelastete Substrate

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff auf Basis von Perowskiten für Wärmedämmschichten zum Schutz temperaturbelasteter Substrate, insbesondere für den Einsatz in einer Gasturbine.

5

Stand der Technik

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAlY-Legierung (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächen Temperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200 °C realisiert werden.

Eine weitere Erhöhung auf über 1300 °C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ, nicht realisierbar. Das über Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkonoxid unterliegt bei Temperaturen über 1200 °C einer Phasenumwandlung, die innerhalb der Betriebszeit zu

einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen in der Haftvermittlerschicht und dem Substrat. Diese Temperatursteigerungen führen ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmschicht ablösen könnten.

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Material für eine Wärmedämmschicht zu schaffen, welches die Anforderungen einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit, eines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und gleichzeitig einer Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300 °C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmschicht zu schaffen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Werkstoff mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch ein Bauteil mit einer, auf der Oberfläche befindlichen, Schicht aus diesem Werkstoff gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß die Oxide der Seltenen Erden Elemente (Sc, Y), die in einer Perowskit-Struktur vorliegen, als Material besonders vorteilhafte

Eigenschaften für eine Wärmedämmschicht aufweisen.

Der erfindungsgemäße Werkstoff nach Anspruch 1 ist daher durch eine Perowskit-Struktur gekennzeichnet. Diese weist die allgemeine Formel ABO_3 auf. Die A- und B-Positionen können dabei typischerweise von vielerlei Elementen eingenommen werden. Gemäß Anspruch 1 weist die Schicht wenigstens ein Element aus der Gruppe der Lanthanide für die A- oder B- Position auf. Die Gruppe der Lanthanide wird zusammen mit den Elementen Scandium und Yttrium auch die Gruppe der Seltenen Erden (SE) genannt. Zu den Lanthaniden zählen die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 bis 71 im Periodensystem der Elemente.

Für die Ausbildung einer Perowskit-Struktur sind unterschiedlich große Kationen für die A- und B- Positionen notwendig. Insbesondere sind dies große Kationen für die A-Position und mittelgroße Kationen für die B-Position. Die Oxide der Seltenen Erden und deren Mischungen (SE-Gemisch) kristallisieren üblicherweise je nach Ionendurchmesser und Temperatur in drei verschiedenen Strukturen, der hexagonalen A-, der monoklinen B- und der kubischen C-Form aus.

Im Rahmen der Erfindung wurde jedoch gefunden, daß ein SE-Gemisch mit deutlich unterschiedlichen Ionenradien und bei einem stöchiometrischen Verhältnis von ca. 1:1 in einer Perowskit-Struktur mit der allgemeinen Formel
5 ABO_3 auskristallisiert.

Ein Perowskit bildet sich also vorteilhaft dann, wenn in dem Werkstoff nach Anspruch 2 die A-Position mit den großen Kationen von La, Ce oder Nd besetzt ist, und die B-Position z. B. von den Kationen von Yb, Lu, Er oder
10 Tm eingenommen wird.

Damit ergeben sich besonders vorteilhafte Perowskit-Strukturen nach Anspruch 3 für die Verbindungen $LaYO_3$, $LaLuO_3$, $LaErO_3$, $LaTmO_3$, $CeYO_3$, $CeLuO_3$, $CeErO_3$, $CeTmO_3$,
15 $PrYO_3$, $PrLuO_3$, $PrErO_3$, $PrTmO_3$, $NdYO_3$, $NdLuO_3$, $NdErO_3$ und $NdTmO_3$.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des Werkstoffes sieht einen Mischperowskiten vor, bei dem die A-
20 und/oder B-Positionen von wenigstens zwei verschiedenen Lanthaniden besetzt werden. Insbesondere für $A=A'=A''=(La, Ce, Pr, Nd)$ auf der A-Position und/oder $B=B'=B''=(Er, Tm, Yb, Lu)$ auf der B-Position ergeben sich dadurch besonders geeignete Werkstoffe.

25 Die vorteilhafte Perowskit-Struktur des erfindungsge-
mäßigen Werkstoffes zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Schmelztemperatur aus. Gemäß Anspruch 5 liegen die Schmelztemperaturen für den Werkstoff je nach Material
30 oberhalb von 1800 °C, insbesondere sogar oberhalb von

2000 °C. Bis zu dem Bereich, in dem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff vorteilhaft keine Phasenumwandlung, und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämmschicht, eingesetzt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Werkstoffs weist dieser einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aus. Weiterhin vorteilhaft ist auch eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mk.

Ein Werkstoff mit diesen Eigenschaften eignet sich besonders gut als Wärmedämmschicht auf einem metallischen Substrat, da der angepaßte thermische Ausdehnungskoeffizient mechanische Spannungen zwischen den beiden Materialien bei Temperaturerhöhung verringert, und die geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substrates regelmäßig verhindert.

Nach Anspruch 9 weist das erfindungsgemäße Bauteil eine auf der Oberfläche befindliche Schicht aus einem Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf.

Eine solche Schicht dient temperaturbelasteten Bauteilen als eine sehr effektive Wärmedämmschicht, die auch Temperaturen bis weit über 1200 °C ohne Phasenumwandlung übersteht. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit dieser Schicht werden regelmäßig hohe Temperaturen von der Bauteiloberfläche abgehalten. Das führt zu einem effizienteren Betrieb der Maschinen und/oder zu einer verlängerten Lebensdauer des Bauteils.

Vorteilhaft weisen das Material des Bauteils und das der Schicht einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Damit wird verhindert, daß thermisch bedingte Spannungen zu einem Abplatzen der Schicht von der Bauteiloberfläche führen.

Vorteilhaft wird zwischen der erfindungsgemäßen Schicht und dem Bauteil wenigstens eine weitere Schicht angeordnet, die beispielsweise als Haftvermittlerschicht die Haftung zwischen den einzelnen Schichten verbessert und als Oxidationsschutz für das Substrat wirkt.

Als geeignetes Material für eine solche Haftvermittlerschicht nach Anspruch 11 hat sich eine Legierung mit der allgemeinen Formel $M\text{CrAlY}$ herausgestellt. Dabei bedeutet M entweder Nickel oder Kobalt, Cr ist Chrom, Al steht für Aluminium und Y bedeutet Yttrium.

Eine aus diesem Material bestehende Haftvermittlerschicht ist besonders temperaturbeständig und vorteilhaft an die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der angrenzenden Schichten angepaßt.

Vorteilhaft ist auch eine Zwischenschicht aus einem Aluminid gemäß Anspruch 12.

Der erfindungsgemäße Werkstoff (Lanthaniden-Perowskit) kann auch vorteilhaft als oberste Schicht in einem mehrlagigen Schichtsystem eingesetzt werden, das auf ein Substrat aufgebracht wird. Dieses mehrlagige Schichtsystem kann aus einer HVS und mindestens zwei

weiteren Schichten bestehen. Im einfachsten Fall wäre das ein Zweilagensystem aus einer ersten YSZ-Schicht direkt auf der Haftvermittlerschicht und einer weiteren Oxidschicht, wie z. B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, als zweite Schicht.

5

Auch ein vorteilhafter fließender Übergang zwischen diesen Schichten in Form von Konzentrationsgradienten kann hergestellt werden. Eine geeignete Ausführungsform des Bauteils nach Anspruch 13 weist eine auf der Oberfläche befindliche Schicht auf, bei der die Konzentration an Lanthaniden ausgehend von der Grenzfläche Bauteil/Schicht zur Oberfläche der Schicht hin ansteigt. Damit weist diese Schicht einen Konzentrationsgradienten bezüglich der Lanthanide auf.

15

Gemäß Anspruch 14 wird die Wärmedämmschicht vorteilhaft auf der Oberfläche von Bauteilen einer Gasturbine angeordnet. Damit sind solche Gasturbinen auch mit höheren Gastemperaturen, insbesondere oberhalb von 1200 °C zu betreiben. Höhere Gastemperaturen bedeuten vorteilhaft eine Verbesserung des Wirkungsgrades einer Gasturbine.

20

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe aus Lanthanid-Perowskiten weisen regelmäßig eine hohe Schmelztemperatur > 2000 °C auf und zeigen im Bereich von Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur keine Phasenumwandlung. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist sehr gering. Mit 1,45 W/mK

25

liegt sie z. B. beim LaYbO_3 deutlich unter der des YSZ (2,1 W/mK) als dem heutigen Standard-WDS-Material.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von LaYbO_3 wurde
5 zu $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gemessen. Damit ist er für eine Keramik
sehr groß, so daß der Unterschied zum metallischen
Substratwerkstoff (Bauteil), auf den die Schichten auf-
gespritzt werden, gering gehalten werden kann. Das er-
möglicht eine Verringerung der thermisch induzierten
10 Spannungen in der Wärmedämmschicht.

Es hat sich weiterhin herausgestellt, daß z. B. LaYbO_3
im Temperaturbereich bis 1300 °C nur schlecht sintert.
Dies ist jedoch für den Einsatz als Wärmedämmschicht
15 vorteilhaft. Wärmedämmschichten weisen in der Regel
eine Porosität in der Größenordnung von 15 % auf. Durch
diese Porosität wird einerseits die Wärmeleitfähigkeit
herabgesetzt und andererseits ein Spannungsabbau durch
lokale Rißbildung ermöglicht. Eine schlechte Sinterfä-
20 higkeit bedeutet, daß die Porosität erhalten bleibt.

Die Besonderheit der Seltenen Erden Perowskite besteht
in der kontinuierlichen Austauschbarkeit der Seltenen
Erden Ionen auf der A-Position und denjenigen auf der
25 B-Position, da die SE-Ionen von ihrer äußeren Elektro-
nenstruktur her sehr ähnlich sind. So kann z. B. das La
im LaYbO_3 kontinuierlich durch Nd oder das Yb durch Lu
ersetzt werden. Die substituierten Perowskite werden
dann durch die allgemeine Formel $\text{A}'_x\text{A}''_{1-x}\text{B}'_y\text{B}''_{1-y}\text{O}_3$ mit
30 $0 \leq x, y \leq 1$ beschrieben. Diese Variation ermöglicht

eine Veränderung der thermophysikalischen Eigenschaften der Seltenen Erden Perowskite und somit deren Optimierung.

5 Wärmedämmschichten auf Basis der erfindungsgemäßen Lanthanid-Perowskiten können auf verschiedene Art und Weise erzeugt werden:

Beispiel A): LaYbO_3 -WDS

10 Das LaYbO_3 wird über eine Festkörperreaktion entsprechend $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{LaYbO}_3$ dargestellt.

15 Die Ausgangspulver werden in einer Kugelmühle unter Ethanol gemahlen und anschließend bei 1400 °C reaktionsgeglüht. Anschließend wird über Sprühtrocknung ein fließfähiges Pulver erzeugt.

20 Zuerst wird dann mittels LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) eine Haftvermittlerschicht aus industriell verfügbarem MCrAlY-Pulver auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht. Anschließend wird die keramische Schicht aus Lanthanid-Perowskit in einer Dicke von ca. 0,3 mm mittels APS (atmosphärisches Plasmaspritzen) auf die Haftvermittlerschicht (HVS) gespritzt.

25

Beispiel B): LaLuO_3 - WDS

Das LaLuO_3 -Pulver wird über Sprühtrocknung einer wässrigen $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ - und $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit anschließendem Kalzinieren bei 1400 °C hergestellt. Aus diesem Pulver

werden Ingots für den EB-PVD (electron beam physical vapor deposition, Elektronenstrahl-PVD) Prozeß gefertigt.

- 5 Als Haftvermittlerschicht kann eine über LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) und anschließende Glättung hergestellte Schicht oder eine Platinaluminidschicht dienen.
- 10 Das mit der Haftvermittlerschicht versehene Substrat wird mit Hilfe des LaLuO_3 -Ingots über EB-PVD beschichtet.

Beispiel C): Mehrlagige oder gradierte Schicht

- 15 PrLuO_3 wird wie das LaYbO_3 in A) hergestellt. Wiederum wird dann mittels LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) eine Haftvermittlerschicht aus MCrAlY-Pulver mit $M = \text{Ni}$ oder Co , auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht.

20

Auf diese Haftvermittlerschicht wird dann mittels APS zuerst eine YSZ-Schicht aufgebracht und darauf mit der gleichen Methode eine PrLuO_3 -Schicht. Ebenso ist es möglich, die zwei Oxide in einem kontinuierlichen Konzentrationsgradienten vom YSZ zum PrLuO_3 zu spritzen

25 und somit eine gradierte WDS herzustellen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

-
1. Werkstoff, dadurch gekennzeichnet,
daß er eine Perowskit-Struktur der allgemeinen
Formel ABO_3 aufweist und wenigstens ein Element aus
der Gruppe der Lanthanide umfaßt.
- 5
2. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch,
dadurch gekennzeichnet,
daß er wenigstens ein Element aus der Gruppe
 $A = (La, Ce, Pr, Nd)$ auf der A-Position und ein
10 Element aus der Gruppe
 $B = (Er, Tm, Yb, Lu)$ auf der B-Position aufweist.
3. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß er als Material eine der Verbindungen $LaYbO_3$,
 $LaLuO_3$, $LaErO_3$, $LaTmO_3$, $CeYbO_3$, $CeLuO_3$, $CeErO_3$, $CeTmO_3$,
 $PrYbO_3$, $PrLuO_3$, $PrErO_3$, $PrTmO_3$, $NdYbO_3$, $NdLuO_3$,
 $NdErO_3$ oder $NdTmO_3$ aufweist.
- 20 4. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1
bis 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß er eine Perowskit-Struktur der allgemeinen For-
mel $A'_x A''_{1-x} B'_y B''_{1-y} O_3$ mit $0 \leq x, y \leq 1$ aufweist,
25 und wenigstens zwei verschiedene Elemente aus der
Gruppe
 $A = A' = A'' = (La, Ce, Pr, Nd)$ auf der A-Position

und/oder zwei verschiedene Elemente aus der Gruppe
 $B=B'=B''=(Er, Tm, Yb, Lu)$ auf der B-Position auf-
weist.

5. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 gekennzeichnet durch
eine Schmelztemperatur oberhalb von 1800 °C, insbe-
sondere oberhalb von 2000 °C.
6. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 gekennzeichnet durch
einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr
als $8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.
7. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 gekennzeichnet durch
eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mK.
8. Verwendung eines Werkstoffs nach einem der Ansprü-
che 1 bis 7 als Wärmedämmschicht.
20
9. Bauteil mit einer auf der Oberfläche angeordneten
Schicht aus einem Werkstoff nach einem der vorher-
gehenden Ansprüche 1 bis 8.
- 25 10. Bauteil nach vorhergehendem Anspruch 9, mit
einer oder mehreren zwischen Bauteil und Schicht
befindlichen weiteren Zwischenschichten aus kerami-
schen, glasigen oder metallischen Werkstoffen.

11. Bauteil nach vorhergehendem Anspruch 10,
gekennzeichnet durch
eine MCrAlY-Legierung als Material für die weitere
Zwischenschicht mit M = Element aus der Gruppe (Co,
5 Ni).
12. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9
bis 11,
gekennzeichnet durch
10 eine Aluminidschicht als Material für eine weitere
Zwischenschicht.
13. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9
bis 12,
15 mit einer Schicht, in der eine steigende Konzentra-
tion an Lanthaniden von der Grenzfläche Bau-
teil/Schicht hin zur Oberfläche der Schicht vor-
liegt.
- 20 14. Gasturbine als Bauteil nach einem der vorhergehen-
den Ansprüche 9 bis 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC : 01/04228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C28/00 C23C24/04 C23C4/10 C23C4/08 C23C4/12
B32B18/00 B32B15/20 B32B15/04 B64G1/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C B32B B64G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 919 647 A (NIPPON ELECTRIC CO) 2 June 1999 (1999-06-02)	1,5-9, 13,14
A	column 2, line 17 -column 4, line 48	10-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 027886 A (HITACHI LTD), 27 January 1998 (1998-01-27) abstract	1
Y	US 5 244 753 A (GAMO TAKAHARU ET AL) 14 September 1993 (1993-09-14) column 5, line 10 -column 5, line 60; table 1 column 3, line 62 -column 4, line 8	2
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

13 March 2002

Date of mailing of the international search report

20/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thanos, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No
PC : 01/04228

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 40 926 C (DORNIER GMBH) 15 January 1998 (1998-01-15) page 2, line 44 -page 2, line 61; figure 1; table 1 -----	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
PC . : 01/04228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0919647	A	02-06-1999	JP 3221412 B2	22-10-2001
			JP 11217562 A	10-08-1999
			EP 0919647 A1	02-06-1999
			US 2001027856 A1	11-10-2001
<hr/>				
JP 10027886	A	27-01-1998	NONE	
<hr/>				
US 5244753	A	14-09-1993	JP 2870126 B2	10-03-1999
			JP 4034862 A	05-02-1992
			JP 4101360 A	02-04-1992
			US 5314508 A	24-05-1994
<hr/>				
DE 19640926	C	15-01-1998	DE 19640926 C1	15-01-1998
			WO 9815961 A1	16-04-1998
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC 01/04228

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C28/00 C23C24/04 C23C4/10 C23C4/08 C23C4/12
B32B18/00 B32B15/20 B32B15/04 B64G1/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C B32B B64G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 919 647 A (NIPPON ELECTRIC CO) 2. Juni 1999 (1999-06-02)	1,5-9, 13,14
A	Spalte 2, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 48	10-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 027886 A (HITACHI LTD), 27. Januar 1998 (1998-01-27) Zusammenfassung	1
Y	US 5 244 753 A (GAMO TAKAHARU ET AL) 14. September 1993 (1993-09-14) Spalte 5, Zeile 10 -Spalte 5, Zeile 60; Tabelle 1 Spalte 3, Zeile 62 -Spalte 4, Zeile 8	2

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Thanos, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC : 01/04228

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DE 196 40 926 C (DORNIER GMBH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 2, Zeile 44 -Seite 2, Zeile 61; Abbildung 1; Tabelle 1</p>	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter
als Aktenzeichen
PC : 01/04228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0919647	A	02-06-1999	JP	3221412 B2	22-10-2001
			JP	11217562 A	10-08-1999
			EP	0919647 A1	02-06-1999
			US	2001027856 A1	11-10-2001
<hr/>					
JP 10027886	A	27-01-1998	KEINE		
<hr/>					
US 5244753	A	14-09-1993	JP	2870126 B2	10-03-1999
			JP	4034862 A	05-02-1992
			JP	4101360 A	02-04-1992
			US	5314508 A	24-05-1994
<hr/>					
DE 19640926	C	15-01-1998	DE	19640926 C1	15-01-1998
			WO	9815961 A1	16-04-1998
<hr/>					